

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-92287

(P2003-92287A)

(43)公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/3065  
G 03 F 7/42  
H 01 L 21/027  
21/768

識別記号

F I  
G 03 F 7/42  
H 01 L 21/302  
21/90  
21/30  
2 H 09 6  
N 5 F 00 4  
S 5 F 03 3  
5 7 2 A 5 F 04 6  
テーマコード(参考)

(21)出願番号 特願2001-284373(P2001-284373)

(22)出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全7頁)

(71)出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 曾田 栄一  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100079164  
弁理士 高橋 勇

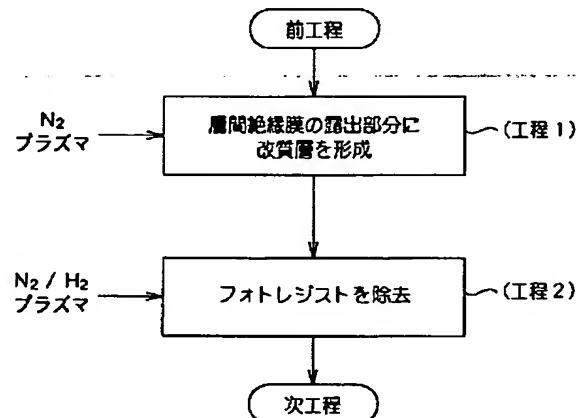
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アッシング方法

(57)【要約】

【課題】 フォトレジストをN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜の損傷を抑制する。

【解決手段】 層間絶縁膜の露出部分に、N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマに耐え得る改質層をN<sub>2</sub> プラズマを用いて形成する(工程1)。続いて、フォトレジストをN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマを用いて除去する(工程2)。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一部が露出した層間絶縁膜の上に形成されたフォトレジストを窒素と水素との混合ガスのプラズマを用いて除去するアッシング方法において、  
予め、前記層間絶縁膜の露出部分に、前記混合ガスのプラズマに耐え得る改質層を窒素ガスのプラズマを用いて形成しておく、  
ことを特徴とするアッシング方法。

【請求項2】前記層間絶縁膜がCH<sub>3</sub>基を有する材料からなる、  
請求項1記載のアッシング方法。

【請求項3】前記層間絶縁膜がH原子を有する材料からなる、  
請求項1記載のアッシング方法。

【請求項4】前記層間絶縁膜がMSQ (methyl silsesquioxane) からなる、  
請求項1記載のアッシング方法。

【請求項5】前記層間絶縁膜がHSQ (hydrogen silsesquioxane) からなる、  
請求項1記載のアッシング方法。

【請求項6】前記層間絶縁膜がMHSQ (methyl hydrogen silsesquioxane) からなる、  
請求項1記載のアッシング方法。

【請求項7】前記フォトレジストを前記混合ガスのプラズマを用いて除去する際に、前記層間絶縁膜を0～80°Cに保持する、  
請求項1、2、3、4、5又は6記載のアッシング方法。

【請求項8】前記フォトレジストを前記混合ガスのプラズマを用いて除去する際に、当該混合ガスの圧力を1.33～13.3Paとする、  
請求項1、2、3、4、5又は6記載のアッシング方法。

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】本発明は、層間絶縁膜上に形成されたフォトレジストをプラズマを用いて除去するアッシング方法に関する。以下、窒素と水素との混合ガスのプラズマを「N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマ」、窒素ガスのプラズマを「N<sub>2</sub> プラズマ」と表記する。

【0002】  
【従来の技術】近年の半導体製造技術では、微細化技術の進展によって、配線の間隔がますます狭くなっている。その結果、配線間容量が増加してしまうので、これを防ぐために低誘電率層間絶縁膜 (low-k材料) が注目されている。そのようなlow-k材料の一つとしてMSQが知られている。MSQとは、SiO<sub>2</sub>のSi原子に結合する四つのO原子のうち一つをメチル基CH<sub>3</sub>で置換した物質であり、(CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>と表記される。

【0003】従来、フォトレジストをマスクにしてMSQをエッチングした後に、フォトレジストをアッシングするには、O<sub>2</sub> プラズマ又はN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマを用いていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のアッシング方法では、アッシング後のMSQの側壁がオーバーハング形状となるため、次工程のCu埋め込みができなくなることがあった。これに加え、MSQの膜変質によって誘電率が上昇するという問題もあった。

【0005】その理由は、アッシングガスがMSQ内に拡散することにより、CH<sub>3</sub>基が脱離してSiO骨格が収縮するので、オーバーハング形状となったり誘電率が上昇したりするから、と考えられる。

【0006】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、フォトレジストをN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜の損傷を抑制できるアッシング方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一部が露出した層間絶縁膜の上に形成されたフォトレジストをN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマを用いて除去するアッシング方法において、予め、層間絶縁膜の露出部分に、N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマに耐え得る改質層をN<sub>2</sub> プラズマを用いて形成しておくことを特徴とするものである(請求項1)。

【0008】層間絶縁膜としては、CH<sub>3</sub>基又はH原子を有する材料、特にMSQ、HSQ、MHSQ等が適当である(請求項2～6)。また、フォトレジストをN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜を0～80°Cに保持してもよく(請求項6)、N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>の圧力を1.33～13.3Pa (10～100mTorr) としてもよい(請求項7)。

【0009】層間絶縁膜の一例としてMSQについて説明する。MSQは、半導体デバイスのCu配線間に用いられるlow-k絶縁膜である。本発明は、フォトレジストをマスクにしてMSQをエッチングした後に、MSQに膜ダメージを与えることなく、フォトレジストをアッシングする方法である。すなわち最初に、MSQをN<sub>2</sub> プラズマで処理することにより、CH<sub>3</sub>基がCNに置換された薄い改質層を形成する。次に、フォトレジストをN<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマでアッシングする。このとき、N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマと改質層との反応性は低い。よって、改質層がMSQの保護膜となることにより、N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> プラズマがMSQ内部まで拡散しないので、膜ダメージの抑制が可能になる。

【0010】

【発明の実施の形態】図1は、本発明に係るアッシング方法の一実施形態を示す工程図である。被処理基板には、一部が露出した層間絶縁膜上に、フォトレジストが

形成されている。まず、層間絶縁膜の露出部分に、 $N_2/H_2$  プラズマに耐え得る改質層を $N_2$  プラズマを用いて形成する（工程1）。続いて、フォトレジストを $N_2/H_2$  プラズマを用いて除去する（工程2）。

【0011】以下、層間絶縁膜がMSQである場合について、具体的に説明する。本実施形態では、MSQの溝及びビアエッティング後のフォトレジストアッティングを二つの工程で行う。工程1では $N_2$  プラズマを、工程2では $N_2/H_2$  プラズマをそれぞれ用いる。

【0012】MSQの $CH_3$  基はアッティング方法によってダメージを受けることがある。その $CH_3$  基のダメージ膜厚を観察するため、アッティング後にフォトレジストを塗布し、断面サンプルを作成し、フッ酸で側壁ダメージ層を選択的に溶解する。本実施形態では、側壁ダメージ膜厚がエッティング後と同等であったので、アッティングによるダメージを抑制できることがわかる。

【0013】アッティング装置としては、ダウンフロー型表面波プラズマアッシャー、ICP (inductive coupled plasma) 型プラズマアッシャー、二周波RIE (reactive ion etching) 型エッチャーチー、ICP型エッチャーチーなどいずれの装置を利用しててもよい。また、バイアスパワーを印加してもよい。

【0014】

【実施例1】図2は、本発明に係るアッティング方法の実施例1を示す断面図である。図3は、アッティング方法を除き実施例1と同じ条件とした比較例を示す断面図である。以下、この図面に基づき説明する。

【0015】本実施例は、ミドルファースト方法でのデュアルマシン作成方法に本発明を適用したものである。まず、配線であるCu1上に、50nmのSiC（ビアストッパー）2、300nmのMSQ（ビア層間膜）3、50nmのSiC（溝ストッパー）4を順次成膜する。続いてARC（anti-reflective coat: 反射防止膜）5、KrFレジスト6を順次塗布し、0.18μm径のビアを露光及び現像する。続いて、KrFレジスト6をマスクとして、ARC5及びSiC4をドライエッティングする。このエッティングには、二周波RIEエッチャーチー及び $CF_4$ 、Ar、 $O_2$  ガスプラズマを用いる。SiC4のビアエッティング後、MSQ3の一部が露出する（図2[1]）。続いて、KrFレジスト6及びARC5をアッティングする。このとき、MSQ3の露出部分にダメージを与えることなくアッティングする必要があるので、本発明に係るアッティング方法を用いる。

【0016】続いて、KrFレジスト6のアッティング後に有機剥離液処理を行い、300nmのMSQ7（溝層間膜）、50nmのSiC8（ハードマスク）を順次成膜する。続いて、ARC9、KrFレジスト10を順次塗布し、L/S (line/space) = 0.18μm/0.18μmの溝を露光する。続いて、KrFレジスト10をマスクとして、ARC9、SiC8、MSQ7をドライ

エッティングする。ARC9、SiC8のエッティングガスには $CF_4$ 、Ar、 $O_2$  を用い、溝MSQ7のエッティングガスには $CF_4$ 、Ar、 $N_2$  を用いる。溝MSQ7のエッティングはSiC4のストッパーで止まるが、引き続きビアMSQ3をエッティングすることにより、図2[2]のような構造となる。

【0017】続いて、KrFレジスト6及びARC5をアッティングする。このとき、MSQ3、7の側壁が露出していることから、これらにダメージを与えることなくアッティングする必要があるので、本発明に係るアッティング方法を用いる。その結果、図2[3]に示すように、ダメージのないMSQ3、7が得られる。一方、従来のアッティング方法では、図3に示すように、MSQ3、7がダメージを受けてオーバーハング形状となっている。

【0018】図4は、本実施例で使用するアッシャーを示す構成図である。ソース源は、誘導結合プラズマ（ICP）である。アッティングガスは、ガス導入ライン11を通じて供給される。ソースRF電源13からコイル12に高周波電力が供給されると、誘導結合プラズマが発生する。被処理基板としてのウェハー15は、真空チャンバー17内のステージ16上に固定される。ステージ16の温度は可変（-20°C～250°C）である。プラズマはダウンフローによりウェハー15まで到達するので、アッティング処理が可能になる。アッティング後の反応生成物及びガスは、排気ライン14を通じて排気される。

【0019】本実施例でのアッティング条件を以下に示す。

工程1: 13.3Pa (100mTorr) / ソースパワー2500W / バイアスパワー300W /  $N_2$  500sccm / 20°C / 60sec

工程2: 13.3Pa (100mTorr) / ソースパワー2500W / バイアスパワー500W /  $N_2$  450sccm +  $H_2$  50sccm / 20°C / 200sec

【0020】図5は、MSQの構造を示す図である。MSQは、Si-O鎖に $CH_3$  基が結合した構造になっている。アッティングによって $CH_3$  基が脱離した場合に、ダメージが発生すると考えられる。

【0021】ここでアッティングによるダメージ層を観察する方法について説明する。まず、溝及びビアアッティング後の図2[2]の状態において、フォトレジストを塗布して埋め込む。続いて、断面サンプルを作成し、これを希釈フッ酸にて浸漬する。ダメージ層は、MSQ中の $CH_3$  基が脱離しているためにSiO<sub>2</sub>構造に近くなっているので、フッ酸に対する溶解速度がMSQより大きい。すなわち、ダメージ層が速く溶解するため、ダメージの有無が観察可能となる。

【0022】断面SEM観察によって溝側壁のダメージ膜厚を見積もった結果を、図6に示す。エッティング後（リファレンス）、 $O_2$  アッティング後、 $N_2/H_2$  アッ

シング後、 $N_2 + N_2 / H_2$  アッシング後で比較した場合、 $O_2$  及び $N_2 / H_2$  では、エッチング後よりもダメージ膜厚が増加している。これに対し、 $N_2 + N_2 / H_2$  では、エッチング後から変化がないので、アッシングによるダメージを受けていないことが分かる。

【0023】これは、工程1の $N_2$  プラズマによって、 $CH_3$  基が $CN$ に置換した薄い改質層が形成されたため、と考えられる。工程2の $N_2 / H_2$  プラズマでアッシングするときに、 $N_2 / H_2$  プラズマと改質層との反応性は低い。よって、改質層はMSQの保護膜となることにより、 $N_2 / H_2$  プラズマがMSQ内部まで拡散しないので、膜ダメージの抑制が可能となる。

【0024】また、実際の形状サンプルに本実施例のアッシング条件を適用した結果、MSQ3、7において、膜ダメージが発生した場合に発生するオーバーハングは見られなかった。また、同時にフォトレジストも除去できるので、本実施例の有効性が確認された。

【0025】

【実施例2】図7は、本発明に係るアッシング方法の実施例2を示す断面図である。以下、この図面に基づき説明する。

【0026】本実施例は、他のデュアルダマシン作成方法であるピアファースト方法に本発明を適用したものである。まず、配線である $Cu18$ の上に、50nmの $SiC$ （ピアストッパー）19、300nmのMSQ（ピア層間膜）20、50nmの $SiC$ （溝ストッパー）21、300nmのMSQ（溝層間膜）22、50nmの $SiC$ （ハードマスク）23を順次成膜する。続いて、 $ARC24$ 、 $KrF$ レジスト25を順次塗布し、 $0.18\mu m$ 径のピアを露光及び現像によりバターニングする。続いて、 $KrF$ レジスト25をマスクとして、 $ARC24$ 、 $SiC23$ 、 $MSQ22$ 、 $SiC21$ 、 $MSQ20$ をドライエッチングすることにより、ピアを形成する。エッチング装置には、二周波RIEエッチャーレジスト25をマスクとして、 $SiC23$ 、 $MSQ22$ 、 $SiC21$ 、 $MSQ20$ をドライエッチングすることにより、ピアを形成する。エッチングガスは $CF_4$ 、 $Ar$ 、 $O_2$ であり、 $MSQ22$ 、 $20$ のエッチングガスは $C_4F_8$ 、 $Ar$ 、 $N_2$ である。ピアエッチング後の形状を、図7[1]に示す。

【0027】続いて、 $KrF$ レジスト25及び $ARC24$ をアッシングする。このとき、 $MSQ22$ 、 $20$ の側壁が露出しているので、実施例1と同じアッシング条件を適用する。そのため、 $MSQ22$ 、 $20$ に膜ダメージを与えることなく、アッシングが可能である。続いて、 $KrF$ レジスト26を塗布し、 $L/S = 0.18\mu m / 0.18\mu m$ の溝を露光及び現像によりバターニングする。続いて、 $KrF$ レジスト26をマスクとして、 $SiC23$ 、 $MSQ22$ をドライエッチングすることにより、溝を形成する。ここで、露光不良により、再度フォトリソグラフィをする場合（PR再工事）、アッシング時に $MSQ22$ 、 $20$ の側壁が露出しているので、実施

例1と同じアッシング条件を適用する（図7[2]）。【0028】 $SiC23$ のエッチングガスは $CF_4$ 、 $Ar$ 、 $O_2$ であり、 $MSQ22$ のエッチングガスは $C_4F_8$ 、 $Ar$ 、 $N_2$ である。溝エッチング後の形状を図7[3]に示す。 $MSQ22$ の溝及び $MSQ20$ のピアが露出しているので、実施例1と同じアッシング条件を適用する。これにより、 $MSQ22$ 、 $20$ に膜ダメージを与えることなく、 $KrF$ レジスト26をアッシングできる。

【0029】

【実施例3】図8は、本発明に係るアッシング方法の実施例3を示す断面図である。以下、この図面に基づき説明する。

【0030】本実施例は、他のデュアルダマシン作成方法であるデュアルハードマスク方法に本発明を適用したものである。まず、配線である $Cu18$ の上に、50nmの $SiC$ （ピアストッパー）19、300nmのMSQ（ピア層間膜）20、50nmの $SiC$ （溝ストッパー）21、300nmのMSQ（溝層間膜）22、50nmの $SiC$ （下層ハードマスク）23、120nmの $SiN$ （上層ハードマスク）27を順次成膜する。続いて、 $ARC24$ 、 $KrF$ レジスト25を順次塗布し、 $L/S = 0.18\mu m / 0.18\mu m$ の溝を露光及び現像することによりバターニングする。続いて、 $KrF$ レジスト25をマスクとして $SiN27$ をドライエッチングし（図8[1]）、 $ARC24$ 、 $KrF$ レジスト25をアッシングする。ここでは、まだ $MSQ22$ が露出していないので、アッシングは通常の高温 $O_2$  プラズマで構わない。

【0031】続いて、 $ARC24$ 、 $KrF$ レジスト28を塗布し、 $0.18\mu m$ のピアを露光及び現像によりバターニングする。続いて、 $KrF$ レジスト28をマスクとして、 $SiC23$ 、 $MSQ22$ 、 $SiC21$ 、 $MSQ20$ をドライエッチングすることにより、ピアを形成する（図8[2]）。続いて、 $KrF$ レジスト28及び $ARC24$ をアッシングする。このとき、 $MSQ22$ 、 $20$ の側壁が露出しているので、実施例1と同じアッシング条件を適用する。これにより、 $MSQ22$ 、 $20$ に膜ダメージを与えることなく、アッシングが可能となる。

【0032】続いて、 $SiN$ （上層ハードマスク）27をマスクとして、 $SiC23$ 、 $MSQ22$ 、 $SiC21$ 及び $SiC19$ をドライエッチングして溝を形成し、デュアルダマシン構造を作成する（図8[3]）。

【0033】

【他の実施例】MSQに代えてHSQ又はMHSQを用いた場合も、同様の効果が得られた。HSQとは、 $SiO_2$ の $Si$ 原子に結合する四つのO原子のうち一つをH原子で置換したlow-k材料であり、 $(H-SiO_{3/2})_n$ と表記される。MHSQとは、 $SiO_2$ の $Si$ 原子に結合する四つのO原子のうち一つを $CH_3$ 基又

はH原子で置換したlow-k材料であり、 $(CH_3, H-SiO_3, n)_n$ と表記される。

【0034】また、ストッパーSiCの代わりにSiN、SiON、SiCNを用いた場合や、デュアルハーフマスクの材質をSiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、SiC、SiCNのどれか二つの組み合わせにした場合や、フォトレジストをKrFレジストの代わりにArFレジストとした場合においても同様の効果が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明に係るアッシング方法によれば、層間絶縁膜の露出部分にN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>プラズマに耐え得る改質層をN<sub>2</sub>プラズマを用いて形成した後、フォトレジストをN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>プラズマを用いて除去することにより、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>プラズマに対して改質層が層間絶縁膜の保護膜として働くので、フォトレジスト除去時の層間絶縁膜のダメージを抑制できる。

【0036】層間絶縁膜としてCH<sub>3</sub>基又はH原子を有する材料、特にMSQ、HSQ、MHSQ等を採用した場合は、N<sub>2</sub>プラズマによって、CH<sub>3</sub>基又はH原子がCNに置換した薄い改質層が形成される。一方、この改質層は、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>プラズマとの反応性が低いので、層間絶縁膜の保護膜となる。したがって、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>プラズマが層間絶縁膜の内部まで拡散しないので、層間絶縁膜のダメージを抑制できる。

【0037】フォトレジストをN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>プラズマを用いて除去する際に、層間絶縁膜を0~80°Cに保持した場合、又はN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>の圧力を1.33~13.3Paとした場合は、層間絶縁膜のダメージを更に抑制できる。なぜなら、一般に低温化又は低圧化するほど、層間\*

\*絶縁膜のダメージが低減するからである。このときの上限値は、これ以上に高温又は高圧になるとダメージの低減が僅少になって、実用的でなくなる値である。下限値は、これ以下に低温又は低圧になると反応速度が遅くなっている、実用的でなくなる値である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアッシング方法の一実施形態を示す工程図である。

10 【図2】本発明に係るアッシング方法の実施例1を示す断面図であり、図2[1]~図2[3]の順に工程が進行する。

【図3】アッシング方法を除き実施例1と同じ条件とした比較例を示す断面図である。

【図4】実施例で使用するアッシャーを示す構成図である。

【図5】MSQの構造を示す図である。

【図6】アッシング方法とダメージ膜厚との関係を示すグラフである。

20 【図7】本発明に係るアッシング方法の実施例2を示す断面図であり、図7[1]~図7[3]の順に工程が進行する。

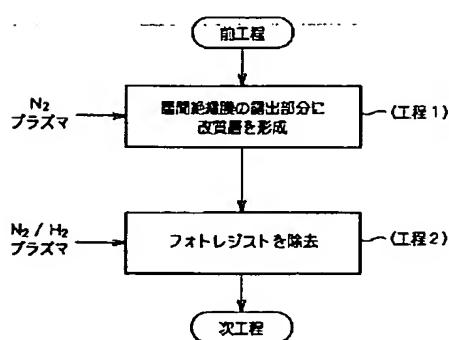
【図8】本発明に係るアッシング方法の実施例3を示す断面図であり、図8[1]~図8[3]の順に工程が進行する。

【符号の説明】

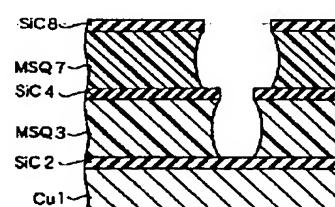
3, 7, 20, 22 MSQ (層間絶縁膜)

6, 13, 25, 26, 28 KrFレジスト (フォトレジスト)

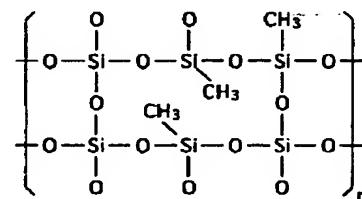
【図1】



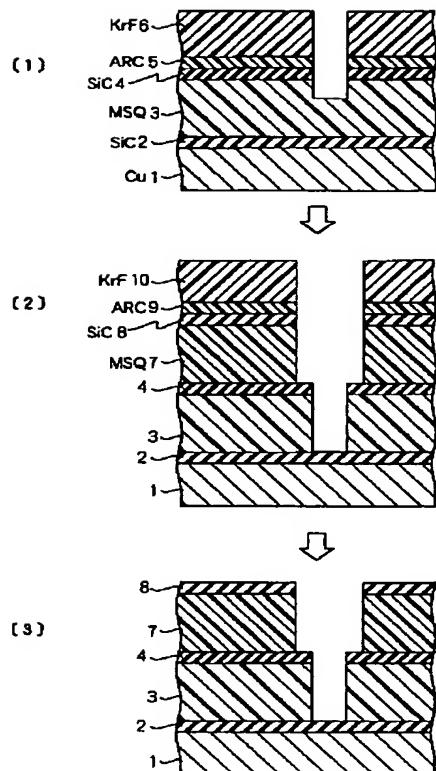
【図3】



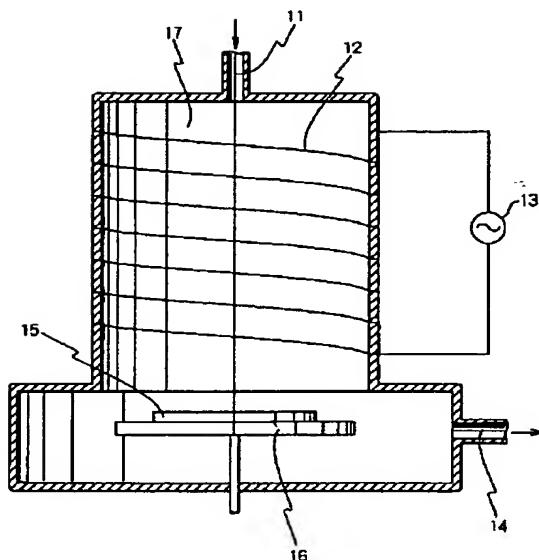
【図5】



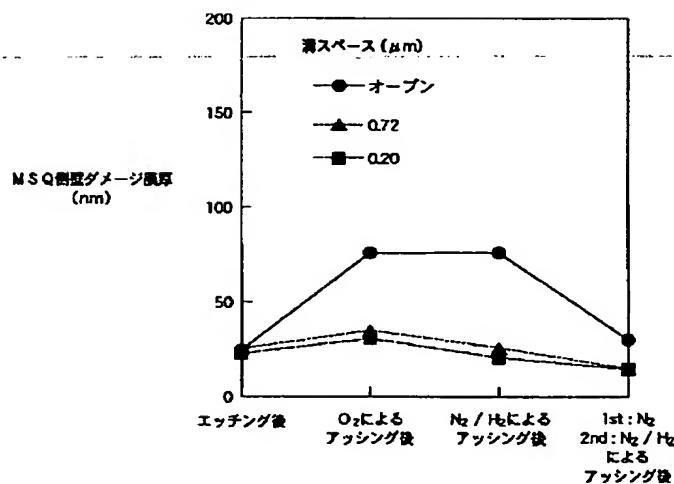
【図2】



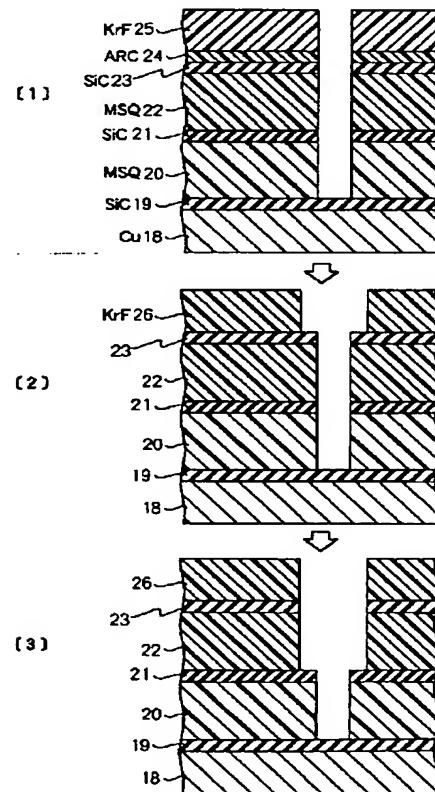
【図4】



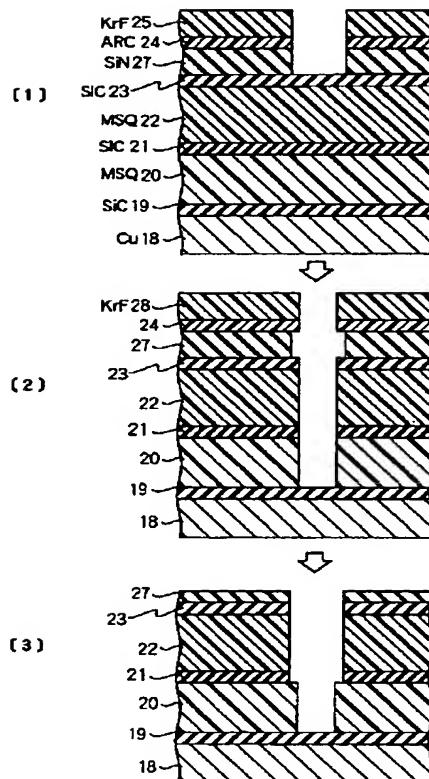
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H096 AA25 LA08 LA30  
 5F004 AA09 BA04 BA20 DA01 DA23  
 DA24 DA25 DA26 DB00 EA03  
 EA07 EA14 EA22 EA23 EA28  
 5F033 KK11 MM02 QQ09 QQ25 QQ28  
 QQ37 QQ90 RR01 RR06 RR08  
 RR23 RR25 TT02 TT04 TT06  
 TT07  
 5F046 MA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.